

Continuous preparation of poly:amide(s) from omega-amino:alkyl nitrile and water

Publication number: DE19635077

Publication date: 1998-03-05

Inventor: WEIS ROBERT DR (DE); KRAUS DIETER (DE);
KELLER DIETER (DE); PIPPER GUNTER (DE);
HARDER WOLFGANG DR (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- **International:** C08G69/04; C08G69/08; C08G69/28; C08G69/36;
C08G69/00; (IPC1-7): C08J5/00; D01F6/60; C08G69/00;
C08G69/08; C08G69/36

- **European:** C08G69/04; C08G69/08; C08G69/28; C08G69/36

Application number: DE19961035077 19960830

Priority number(s): DE19961035077 19960830

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19635077

A continuous multi-step process for the preparation of polyamides by reacting an *w*-aminoalkyl nitrile with water at high temperature and pressure, comprises (1) heating an *w*-aminoalkyl nitrile in an excess amount of water at 250-350 deg C and 4-30 MPa, the temperature and pressure being chosen to give a single-phase liquid reaction mixture, in which at least 95 mol. % nitrile groups are converted to form a first reaction product (I); (2) heating (I) at 220-300 deg C and 1-7 MPa, so that the pressure is at least 0.5 MPa less than that in step (1), whilst separating the gas and liquid phases to form a second reaction product (II); (3) heating (II) at 220-300 deg C and 10-300 kPa in a first sub-step (3a), then in a second sub-step (3b) the gas phase is separated from the liquid phase and then in a third sub-step (c) the relative viscosity (measured at 25 deg C and a concentration of 1 g polymer per 100 ml sulphuric acid (96 wt. %)) of the polyamide is altered to a value of 1.6-3.5 by selecting the appropriate temperature and dwell time, whilst in the final sub-step (3d) the third reaction product (III) is isolated by standard techniques and optionally processed.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
 (10) **DE 196 35 077 A 1**

(51) Int. Cl. 6:

C 08 G 69/00
 C 08 G 69/08
 C 08 G 69/36
 // C08J 5/00, D01F
 6/60

- (21) Aktenzeichen: 196 35 077.8
 (22) Anmeldetag: 30. 8. 96
 (43) Offenlegungstag: 5. 3. 98

DE 196 35 077 A 1

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Weiß, Robert, Dr., 67281 Kirchheim, DE; Krauß,
 Dieter, 67269 Grünstadt, DE; Keller, Dieter, 67269
 Grünstadt, DE; Pipper, Gunter, 67098 Bad Dürkheim,
 DE; Harder, Wolfgang, Dr., 69469 Weinheim, DE

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden aus ω -Aminoalkylnitrilen

- (57) Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung eines ω -Aminoalkylnitrils mit Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einem mehrstufigen Prozeß, indem man (1) in einer ersten Stufe ein ω -Aminoalkylnitril mit einem Überschuß an Wasser auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 350°C erhitzt und einen Druck von 4 bis 30 MPa wählt, wobei man Druck und Temperatur so aufeinander abstimmt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, und wobei der Umsatz an Nitrilgruppen nicht kleiner als 95 Mol-%, bezogen auf die Molzahl an eingesetztem ω -Aminoalkylnitril, beträgt, unter Erhalt eines Reaktionsaustausches I,
 (2) den Reaktionsaustausch I in einer zweiten Stufe einem Druck im Bereich von 1 bis 7 MPa und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300°C aussetzt, wobei der Druck in der zweiten Stufe wenigstens 0,5 MPa niedriger gewählt wird als in der ersten Stufe, und dabei gleichzeitig die entstandene gasförmige Phase von der flüssigen Phase trennt, unter Erhalt eines Reaktionsaustausches II, und
 (3) den Reaktionsaustausch II in einer dritten Stufe
 a) einem Druck im Bereich von 10 bis 300 kPa und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300°C aussetzt,
 b) dabei gleichzeitig die entstandene gasförmige Phase der flüssigen Phase trennt,
 c) die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids auf den gewünschten Wert im Bereich von 1,6 bis 3,5 durch ...

DE 196 35 077 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 702 070/326

7/24

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung eines ω -Aminoalkylnitrils mit Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einem mehrstufigen Prozeß.

- 5 Die US-A 2,245,129 beschreibt eine diskontinuierliche zweistufige Herstellung von Polycaprolactam aus ω -Aminocapronitril ("ACN") und Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 300°C und einem speziellen Temperaturprogramm in Abhängigkeit der zugegebenen Wassermenge und einem Druck von maximal 30 bar. Nachteilig an diesem Verfahren sind die langen Reaktionszeiten (20 h in der ersten Stufe), die 10 niedrige Viskosität des erhaltenen Polycaprolactams sowie der hohe Gehalt an flüchtigen Basen (im wesentlichen primäre Säureamide) im Vergleich zu einem Polycaprolactam hergestellt aus Caprolactam.

In DE-C 35 34 817, US-A 4,568,736 und US-A 4,629,776 werden die in der US-A 2,245,129 beschriebenen Probleme teilweise durch den Einsatz von Phosphor- und Schwefel-haltigen Katalysatoren gelöst. Von Nachteil ist jedoch, daß eine vollständige Abtrennung der Katalysatoren nicht möglich ist, mithin im Produkt Katalysatormengen nachzuweisen sind und somit das chemische und physikalische Verhalten des Polymeren wie Art und Menge der Endgruppen oder Abknickverhalten beim Verspinnen negativ beeinflussen. Des weiteren ist der Gehalt an flüchtigen Basen bei nach den genannten Verfahren hergestellten Polymeren zu hoch, so daß die 15 Polymere nicht oder schwierig zu verarbeiten sind. Ferner zeigen die so hergestellten Produkte eine störende Eigenfarbe, quantitativ an einer zu hohen APHA-Zahl zu erkennen. Darüberhinaus tritt bei der Verarbeitung 20 der Polymere, insbesondere beim Aufschmelzen, eine Geruchsbelästigung hervorgerufen durch Ammoniak auf. Schließlich sind die Raum-Zeit-Ausbeuten für eine wirtschaftliche Nutzung zu gering.

In der EP-A 479 306 wird bei der Umsetzung von ACN mit Wasser zu Polycaprolactam vorgeschlagen, nach dem Erreichen einer Reaktionstemperatur von 200 bis 260°C kontinuierlich Ammoniak und Wasser durch Entspannen zu entfernen und gleichzeitig kontinuierlich Wasser zuzusetzen, wobei der Druck im Bereich von 14 bis 24 bar gewählt wird. Auch das Verfahren der EP-A 479 306 zeigt die bereits oben genannten Nachteile.

25 In der EP-A 65 291 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamid 66 aus Dinitrilen und Diaminen beschrieben. Der Molekulargewichtsaufbau erfolgt über Polykondensation.

Caprolactam tritt als Zwischenprodukt nicht auf, wohl jedoch bei der Polymerisation von ACN. Somit ist wegen den unterschiedlichen Reaktionsabläufen eine Übertragung des in der EP-A 65 291 genannten Verfahrens auf das vorliegende Problem nicht möglich.

30 Es war deshalb die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden ausgehend von ω -Aminoalkylnitrilen zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere sollte ein kontinuierliches Verfahren zur Verfügung gestellt werden, bei dem der Gehalt an flüchtigen Basen im gewünschten Polyamid nicht größer als 500 mg NH₃/kg und der Gehalt an Nitrilgruppen 35 kleiner als 1 Mol-% betragen. Ferner sollten die hergestellten Polyamide eine ausgewogene Endgruppenäquivalenz aufweisen, d. h. das Amino- zu Carboxylendgruppen-Verhältnis (AEG/CEG) sollte bevorzugt nicht größer als 1,25 betragen, um einen guten Viskositätsaufbau ohne eine thermische Schädigung durch zu lange Verweilzeiten zu erreichen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung eines 40 ω -Aminoalkylnitrils mit Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einem mehrstufigen Prozeß gefunden, indem man

(1) in einer ersten Stufe ein ω -Aminoalkylnitril mit einem Überschuß an Wasser auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 350°C erhitzt und einen Druck von 4 bis 30 MPa wählt, wobei man Druck und Temperatur so aufeinander abstimmt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, und wobei der Umsatz an Nitrilgruppen nicht kleiner als 95 Mol-%, bezogen auf die Molzahl an eingesetztem ω -Aminoalkylnitril, beträgt, unter Erhalt eines Reaktionsaustrages I,

45 (2) den Reaktionsaustrag I in einer zweiten Stufe einem Druck im Bereich von 1 bis 7 MPa und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300°C aussetzt, wobei der Druck in der zweiten Stufe wenigstens 0,5 MPa niedriger gewählt wird als in der ersten Stufe, und dabei gleichzeitig die entstandene gasförmige Phase von der flüssigen Phase trennt, unter Erhalt eines Reaktionsaustrages II, und

50 (3) den Reaktionsaustrag II in einer dritten Stufe
a) einem Druck im Bereich von 10 bis 300 kPa und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300°C aussetzt,
b) dabei gleichzeitig die entstandene gasförmige Phase von der flüssigen Phase trennt,
c) die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids auf den gewünschten Wert im Bereich von 1,6 bis 3,5 durch Wahl der Temperatur und Verweilzeit einstellt, und
d) anschließend den so erhaltenen Reaktionsaustrag III nach üblichen Methoden austrägt und gewünschtenfalls aufarbeitet.

60 Erfnungsgemäß erhitzt man ein ω -Aminoalkylnitril mit einem Überschuß an Wasser auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 350, bevorzugt von 270 bis 300°C bei einem Druck im Bereich von 6 bis 30, insbesondere von 7 bis 13 MPa, besonders bevorzugt von 8 bis 12 MPa, wobei man Druck und Temperatur so aufeinander abstimmt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, und wobei der Umsatz an Nitrilgruppen nicht kleiner als 95 Mol-% beträgt, bevorzugt im Bereich von 97 bis 99 Mol-% gewählt wird, bezogen auf die Molzahl an eingesetztem ω -Aminoalkylnitril, unter Erhalt eines Reaktionsaustrages I.

65 In einer bevorzugten Ausführungsform erhitzt man das ω -Aminoalkylnitril/Wasser-Gemisch kontinuierlich mit Hilfe eines Wärmetauschers und führt das so erhitzte Gemisch in ein auf die gleiche Temperatur temperier-

tes Reaktionsgefäß, vorzugsweise ein Rohr, das gewünschtenfalls Einbauten wie Sulzermischelemente enthalten kann, um Rückvermischungen zu vermeiden. Alternativ kann man das ω -Aminoalkylnitril und das Wasser auch getrennt aufheizen.

Erfnungsgemäß wählt man den Reaktionsdruck im Reaktionsgefäß so, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt. Mit anderen Worten: der Gesamtdruck muß größer sein als der Gleichgewichtsdampfdruck (Partialdruck) der am leichtesten flüchtigen Komponente. Da bei der Reaktion Ammoniak frei wird, ist Ammoniak die am leichtesten flüchtige Komponente. Hieraus resultieren die oben angegebenen Druckwerte.

Als ω -Aminoalkylnitril setzt man bevorzugt lineare Aminoalkylnitrile ein, wobei der Alkylrest, genauer Alkylenrest ($-\text{CH}_2-$), 4 bis 12 C-Atome, bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält wie 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitri), 7-Amino-1-cyanohexan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyanoctan, 10-Amino-1-cyanoan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitri.

6-Aminocapronitri erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitri nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 8 36 938, DE-A 8 48 654 oder US-A 5,151,543.

In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere wenn man Copolyamide herstellen möchte, setzt man anstelle von reinem 6-Aminocapronitri folgende Mischung ein:

von 50 bis 99,9, bevorzugt von 80 bis 90 Gew.-% 6-Aminocapronitri,
von 0,1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen C_4-C_{10} -alpha, omega-Dicarbonsäuren und aromatischen C_8-C_{12} -Dicarbonsäuren, C_5-C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren,
von 0 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-% eines alpha, omega-Diamins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-% eines alpha, omega- C_2-C_{12} -Dinitrils sowie
von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-% einer alpha, omega- C_5-C_{12} -Aminosäure oder des entsprechenden Lactams, wobei die Summe der einzelnen Gewichtsprozentangaben 100% beträgt.

Als Dicarbonsäuren kann man aliphatischen C_4-C_{10} -alpha, omega-Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, bevorzugt Adipinsäure und Sebazinsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure, und aromatischen C_8-C_{12} -Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure sowie C_5-C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure einsetzen.

Als alpha, omega-Diamin mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen kann man Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin und Decamethylendiamin, bevorzugt Hexamethylendiamin, einsetzen.

Des weiteren ist es auch möglich Salze aus den genannten Dicarbonsäuren und Diaminen einzusetzen, insbesondere das Salz aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin, sogenanntes AH-Salz.

Als alpha, omega- C_2-C_{12} -Dinitrils setzt man bevorzugt aliphatische Dinitrile ein wie 1,4-Dicyanbutan (Adipodinitri), 1,5-Dicyanpentan, 1,6-Dicyanhexan, 1,7-Dicyanheptan, 1,8-Dicyanoctan, 1,9-Dicyanonan, 1,10-Dicyandecan, besonders bevorzugt Adipodinitri.

Gewünschtenfalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Aminonitrile, die sich von verzweigten Alkylen- oder Arylen- oder Alkylarylen ableiten, verwenden.

Als alpha, omega- C_5-C_{12} -Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexansäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododekansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure (6-Aminocapronitri), einsetzen.

Erfnungsgemäß setzt man Wasser im Überschuß, bezogen auf das eingesetzte ω -Aminoalkylnitril, ein. Bevorzugt wählt man ein Molverhältnis von ω -Aminoalkylnitril zu Wasser im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 30, besonders bevorzugt von 1 : 2 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt von 1 : 2 bis 1 : 4.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man die Reaktion in der ersten Stufe auch in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure und hypophosphorige Säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Ammoniumsalze wie Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2HPO_3 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_2 , K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , KH_2PO_2 durchführen, wobei man das Molverhältnis von ω -Aminoalkylnitril zu Phosphorverbindung im Bereich von 0,01 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1 wählt.

Üblicherweise hängt die Verweilzeit in der ersten Stufe vom gewählten Druck, der Temperatur und dem ω -Aminoalkylnitril/Wasser-Verhältnis ab und liegt im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt von 30 min bis 6 h, besonders bevorzugt von 1 h bis 4 h.

Für den Erfolg der Erfindung ist entscheidend, daß der Umsatz an Nitrilgruppen nicht kleiner als 95 Mol-% ist, und bevorzugt im Bereich von 97 bis 99 Mol-% gewählt wird, bezogen auf die Molzahl an eingesetztem ω -Aminoalkylnitril.

Falls der Umsatz an Nitrilgruppen in der ersten Stufe kleiner als 95 Mol-% ist, dann führt dies nach bisherigen Beobachtungen zu Produkten mit zu niedrigen Viskositätswerten und einem sehr hohen Gehalt an primären Säureamidgruppen im Endprodukt, verbunden mit den entsprechenden Verarbeitungsproblemen wie Geruch bei der Weiterverarbeitung (beim Aufschmelzen), dunkler Eigenfarbe, schlechter Temperfähigkeit sowie thermischer Schädigung, oder es müssen in den nachfolgenden Stufen deutlich längere Verweilzeiten in Kauf genommen werden, um ein qualitativ hochwertiges Produkt zu erhalten. Jedoch wird dadurch das Verfahren unwirtschaftlich.

Den Umsatz an Nitrilgruppen ermittelt man üblicherweise mittels IR-Spektroskopie (CN-Valenzschwingung bei 2247 Wellenzahlen), NMR oder HPLC, bevorzugt durch IR-Spektroskopie.

Erfnungsgemäß wird der in der ersten Stufe erhaltene Reaktionsaustrag I in einer zweiten Stufe einem Druck im Bereich von 1 bis 7, bevorzugt von 1 bis 4 MPa und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300, insbesondere von 250 bis 270°C ausgesetzt, wobei Druck und Temperatur innerhalb der angegebenen Bereiche so gewählt werden, daß das Reaktionsgemisch zweiphasig wird.

Bevorzugt wählt man in der zweiten Stufe einen Druck, der wenigstens 0,5 MPa niedriger gewählt wird als derjenige in der ersten Stufe.

Gleichzeitig mit der Phasenänderung wird erfundungsgemäß die entstandene gasförmige Phase von der flüssigen Phase abgetrennt, unter Erhalt eines Reaktionsaustrages II.

5 Die gasförmige Phase, die im wesentlichen aus Ammoniak und Wasserdampf besteht, entfernt man im allgemeinen kontinuierlich mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung wie einer Destillationskolonne. Die bei dieser Destillation gegebenenfalls mit abgeschiedenen organischen Bestandteile des Destillats kann man in die erste und/oder zweite Stufe zurückführen (vollständig oder teilweise).

10 Die Verweilzeit der Reaktionsmischung in der zweiten Stufe wählt man im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 5 Stunden, bevorzugt von 30 min bis 4 Stunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man der Reaktionsmischung in der zweiten Stufe Wasser, auch als Wasserdampf, zusetzen, bevorzugt kontinuierlich, in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 1000 ml/h pro Mol eingesetztes ω -Aminoalkylnitril.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man einen Teilstrom des Reaktionsaustrages II kontinuierlich in der zweiten Stufe im Kreis fahren (Schlaufenreaktorprinzip).

Erfundungsgemäß überführt man den Reaktionsaustrag II in eine dritten Stufe und setzt ihn dabei

20 a) einem Druck im Bereich von 10 bis 300 kPa, bevorzugt Atmosphärendruck, und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300, bevorzugt von 250 bis 270°C aus,

b) trennt dabei gleichzeitig sowohl die entstandene gasförmige Phase von der flüssigen Phase ab,

c) stellt die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids auf den gewünschten Wert im Bereich von 1,6 bis 3,5 durch Wahl der Temperatur und Verweilzeit ein, und

d) trägt anschließend den so erhaltenen Reaktionsaustrag III nach üblichen Methoden aus und arbeitet gewünschtenfalls auf.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform überführt man den flüssigen Reaktionsaustrag II kontinuierlich mit Hilfe einer Pumpe in die dritte Reaktionsstufe.

Die Temperatur in der dritten Stufe stellt man bevorzugt über einen Wärmetauscher ein.

30 Durch den weiteren Druckabbau in der dritten Stufe bildet sich ebenfalls analog zur Situation in der zweiten Stufe eine gasförmige und eine flüssige Phase aus. Die gasförmige Phase wird erfundungsgemäß mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung entfernt. Gegebenenfalls organische Bestandteile des Destillats aus der gasförmigen Phase, gewünschtenfalls vereinigt mit dem Destillat aus der zweiten Stufe, (beispielsweise Caprolactam, cyclische niedermolekulare Polyamid-6-Oligomere, sofern man ACN als Ausgangsmaterial verwendet) kann man in die erste und/oder zweite und/oder dritte Stufe zurückführen.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der flüssigen Phase gegebenenfalls vorhandenes Wasser mittels eines Inertgases wie Stickstoff austreiben.

40 Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der dritten Stufe richtet sich in erster Linie nach der gewünschten relativen Viskosität des herzustellenden Polyamids und der gewählten Temperatur. Nach bisherigen Beobachtungen erhält man bei Einsatz von ACN, 1,5 h Verweilzeit und einer Temperatur im Bereich von 260 bis 280°C ein Polyamid 6 mit einer relativen Viskosität (stets gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) von 1,6, während man bei fünf Stunden Verweilzeit unter ansonsten gleichen Bedingungen eine relative Viskosität von 3,0 erhält.

45 Erfundungsgemäß trägt man die erhaltene Polymerschmelze (Reaktionsaustrag III) nach üblichen Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe, aus dem Reaktionsgefäß aus. Anschließend kann man das erhaltene Polyamid nach an sich bekannten Methoden, wie sie z. B. in der DE-A 43 21 683 (S. 3, Z. 54 bis S. 4, Z.3) ausführlich beschrieben sind, aufarbeiten.

50 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt von erfundungsgemäß erhaltenem Polyamid-6 an cyclischem Dimer weiter reduzieren, indem man das Polyamid zuerst mit einer wässrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion (beispielsweise beschrieben in der EP-A 28 49 68) unterwirft. Die bei dieser Nachbehandlung anfallenden niedermolekularen Bestandteile wie Caprolactam und seine linearen sowie cyclischen Oligomere, kann man in die erste und/oder zweite und/oder dritte Stufe zurückführen.

55 Nach bisherigen Beobachtungen kann man dem Ausgangsmonomer bzw. Monomerengemisch in allen drei Stufen, bevorzugt in der dritten Stufe, übliche Zusatz- und Füllstoffe wie Pigmente, insbesondere Titandioxid (Anatas und/oder Rutin), Siliciumdioxid und Talk, Kettenregler wie aliphatische und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren wie Propionsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Terephthalsäure sowie Triacetondiamin, Stabilisatoren wie Kupfer (I) halogenide und Alkalimetallhalogenide, Nukleierungsmittel wie Magnesiumsilikat oder Bornitrid, Katalysatoren wie phosphorige Säure sowie Antioxidationen in Mengen im Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten Monomeren, zusetzen.

60 Die erfundungsgemäß erhaltenen Polyamide, insbesondere Polyamid-6 und dessen Copolymeren, kann man zur Herstellung von Fasern und Werkstoffen verwenden.

Beispiele

65 Die Bestimmung der AEG und CEG erfolgte nach der in der WO 95/01389 (S.6, Z.35 bis S.7, Z.40) beschriebenen Methode.

Die Bestimmung der flüchtigen Basen erfolgte nach Parnas-Wagner durch Hydrolyse des Polyamids mit HCl,

DE 196 35 077 A1

Freisetzung der Basen mit NaOH, anschließende Wasserdampfdestillation (nach Parnas) der freigesetzten Basen in eine Vorlage mit HCl und schließlich Rücktitration der überschüssigen HCl mit NaOH. Aus der Differenz an eingesetzter HCl in der Vorlage und zurücktitrierter HCl lässt sich der Gehalt an flüchtigen Basen (in mg NH₃/kg) errechnen.

Die relative Viskosität (RV) wurde bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bestimmt. 5

Der Umsatz an Nitrilgruppen wurde IR-spektroskopisch mittels FTIR anhand der für die —CN-Gruppe charakteristischen Bande bei 2247 cm⁻¹ ermittelt.

Beispiel 1

10

In der untenstehenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen in Stufe 1 und 2 angegeben. Die Temperatur in der dritten Stufe betrug 270°C, der Druck 1 bar und die Verweilzeit 1,5 h.

15

Stufe 1					Stufe 2				
ACN/ H ₂ O [mol]	Zeit [min]	T [°C]	p [bar]	ACN-Umsat z [%]	Zeit [min]	T [°C]	p [bar]	RV	fl. Basen [mg NH ₃ /kg]
1:6	200	250	90	97	240	252	36	2,14	240

AEG: 65 mmol/kg

25

CEG: 55 mmol/kg

20

AEG/CEG = 1,18

Vergleichsbeispiele

30

Die untenstehende Tabelle gibt die Produktkennzahlen von Produkten, hergestellt nach dem Stand der Technik — US 5,109,104 und Bsp. 1 aus US 2,245,129 — wieder.

35

	RV	CEG [mmol/kg]	AEG [mmol/kg]	flüchtige Basen [mg NH ₃ /kg]
US 5,109,104	1,76	19	133	1910
US 2,245,129	1,82	10	120	3150

40

Patentansprüche

45

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung eines ω -Aminoalkylnitrils mit Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einem mehrstufigen Prozeß, dadurch gekennzeichnet, daß man

50

(1) in einer ersten Stufe ein ω -Aminoalkylnitril mit einem Überschuß an Wasser auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 350°C erhitzt und einen Druck von 4 bis 30 MPa wählt, wobei man Druck und Temperatur so aufeinander abstimmt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, und wobei der Umsatz an Nitrilgruppen nicht kleiner als 95 Mol-%, bezogen auf die Molzahl an eingesetztem ω -Aminoalkylnitril, beträgt, unter Erhalt eines Reaktionsaustrages I,

55

(2) den Reaktionsaustrag I in einer zweiten Stufe einem Druck im Bereich von 1 bis 7 MPa und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300°C aussetzt, wobei der Druck in der zweiten Stufe wenigstens 0,5 MPa niedriger gewählt wird als in der ersten Stufe, und dabei gleichzeitig die entstandene gasförmige Phase von der flüssigen Phase trennt, unter Erhalt eines Reaktionsaustrages II, und

60

(3) den Reaktionsaustrag II in einer dritten Stufe

65

a) einem Druck im Bereich von 10 bis 300 kPa und einer Temperatur im Bereich von 220 bis 300°C aussetzt,

70

b) dabei gleichzeitig die entstandene gasförmige Phase von der flüssigen Phase trennt,

65

c) die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids auf den gewünschten Wert im Bereich von 1,6 bis 3,5 durch Wahl der Temperatur und Verweilzeit einstellt, und

75

d) anschließend den so erhaltenen Reaktionsaustrag III nach üblichen Methoden austrägt und ge- wünschtenfalls aufarbeitet.

80

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als ω -Aminoalkylnitril 6-Aminocapronitril einsetzt.

85

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle von reinem 6-Aminocapronitril

folgende Mischung einsetzt:

von 50 bis 99,9 Gew.-% 6-Aminocapronitril,

von 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen

C₄—C₁₀-alpha, omega-Dicarbonsäuren und aromatischen

C₈—C₁₂-Dicarbonsäuren, C₅—C₈-Cycloalkandicarbonsäuren,

von 0 bis 50 Gew.-% eines alpha, omega-Diamins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

von 0 bis 50 Gew.-% eines alpha, omega-C₂—C₁₂-Dinitrils sowie

von 0 bis 50 Gew.-% einer alpha, omega-C₅—C₁₂-Aminosäure oder des entsprechenden Lactams, wobei die

Summe der einzelnen Gewichtsprozentangaben

100% beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65